

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-166117

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl. C08L 75/06  
B29C 45/00  
C08K 3/00  
C08K 3/34  
C08K 7/02  
C08K 7/20  
// C08G 18/42  
B29K 75:00

(21)Application number : 09-  
331927

(71)Applicant : POLYPLASTICS  
CO

(22)Date of filing : 02.12.1997 (72)Inventor : KATSUMATA  
TORU  
AOFUJI  
HIROMITSU

## (54) POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition which can give a molded product having mechanical strengths and rigidity and improved thin-wall part toughness by mixing a polybutylene terephthalate resin with a caprolactone (co)polymer, an isocyanate compound, and an inorganic filler in a specified ratio.

**SOLUTION:** This composition is prepared by mixing 100 pts.wt. polybutylene terephthalate resin with 0.5-20 pts.wt. caprolactone polymer or caprolactone-based copolymer desirably having a number-average molecular weight of 2,000-100,000, 0.1-10 pts.wt. isocyanate compound desirably being a diisocyanate or a di- or tri-mer thereof, and 10-100 pts.wt., desirably, 10-40 pts.wt. inorganic filler being desirably at least one fibrous filler selected among glass fibers and carbon fibers or at least one non-fibrous filler selected among glass beads, milled fibers, talc, mica, and kaolin or a combination of a glass fiber with talc and/or mica.

**(書誌＋要約＋請求の範囲)**

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開平11-166117  
(43)【公開日】平成11年(1999)6月22日  
(54)【発明の名称】ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品  
(51)【国際特許分類第6版】

C08L 75/06  
B29C 45/00  
C08K 3/00  
3/34  
7/02  
7/20  
// C08G 18/42  
B29K 75:00

**【FI】**

C08L 75/06  
B29C 45/00  
C08K 3/00  
3/34  
7/02  
7/20  
C08G 18/42 Z

【審査請求】未請求

【請求項の数】9

【出願形態】OL

【全頁数】7

(21)【出願番号】特願平9-331927

(22)【出願日】平成9年(1997)12月2日

(71)【出願人】

【識別番号】390006323

【氏名又は名称】ポリプラスチックス株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市中心区安土町2丁目3番13号

(72)【発明者】

【氏名】勝亦 徹

【住所又は居所】静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

## (72)【発明者】

【氏名】青藤 宏光

【住所又は居所】静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

## (74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】古谷 馨（外3名）

## (57)【要約】

【課題】強度・剛性を有し、かつ薄肉部の靱性（ばね特性）を有する無機充填材添加系ポリブチレンテレフタレート樹脂材料を提供する。

【解決手段】(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 100重量部に対し、(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体 0.5～20重量部、(C) イソシアネート系化合物 0.1～10重量部および(D)無機充填剤10～100 重量部を添加配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 100重量部に対し、(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体 0.5～20重量部(C) イソシアネート系化合物 0.1～10重量部および(D) 無機充填剤10～100 重量部を添加配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項2】(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体が、数平均分子量2000～100000のものである請求項1記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項3】(C) イソシアネート系化合物が、ジイソシアネート化合物またはそれらの二量体または三量体である請求項1又は2記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項4】(D) 無機充填剤が、ガラス繊維、カーボン繊維より選ばれる1種以上の繊維状充填剤である請求項1～3の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項5】(D) 無機充填剤が、ガラスビーズ、ミルドファイバー、タルク、マイカ、カオリンより選ばれる1種以上の非繊維状充填剤である請求項1～3の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項6】(D) 無機充填剤が、ガラス繊維とタルク及び／又はマイカを併用したものである請求項1～3の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項7】(D) 無機充填剤の添加量が10～40重量部である請求項1～6の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項8】請求項1～7の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて、射出成形することにより成形され、その一部にスナップフィット部又はセルフタップ部を有する成形品。

【請求項9】成形品が、シャーシ、フレーム部品又は家電機器の内部機構部品である請求項8記載の成形品。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品に関する。さらに詳しくはポリブチレンテレフタレート樹脂にカプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体およびイソシアネート系化合物を添加し、さらに無機充填剤を添加配合した靱性(ばね性)が改良された樹脂組成物およびその成形品に関する。

#### 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂であるポリブチレンテレフタレート樹脂は機械的性質、電気的性質、その他物理的・化学的特性に優れ、かつ加工性が良好であるがゆえにエンジニアリングプラスチックとして自動車、電気・電子部品等の広汎な用途に使用されている。かかるポリブチレンテレフタレート樹脂は、単独でも種々の成形品に用いられているが、利用分野によってはその性質、特に機械的性質を改善する目的で、様々な強化材、添加剤等を配合することが行われてきた。しかしながら、強化材を配合した場合、強度・剛性および耐熱性の向上が見られるものの、靱性(ばね性)の低下が大きく、得られた材料は脆くなり、特に薄肉部のスナップフィット等のばね性が弱く、繰り返し特性にて折れる等の問題がしばしば発生し、改善が求められてきた。これらの問題を解決する方法としては、ポリブチレンテレフタレート樹脂に各種エラストマーを添加する方法が一般的に挙げられる。例えばポリオレフィン系、ポリエステル系またはポリエーテル系のブロックポリマー、グラフトポリマーおよびコアシェルポリマーなどのエラストマーを添加する方法が知られている。しかしながら、これらエラストマーの添加にて靱性効果を上げるには、相当量の添加が必要であり、その結果、強度・剛性の低下および流動性の低下が大きく、ポリブチレンテレフタレート樹脂のもつ優れた機械的特性および成形性を損なうことが多い。また、ポリエステル／ポリカプロラクトン共重合ポリマーをポリブチレンテレフタレート樹脂に添加して、優れた衝撃改良効果を発現させることも知られているが、上記と同様に強度・剛性の低下が見られ、かつ原料コストが高く、実用性に欠ける。そこで強度・剛性を極力維持し、靱性(ばね性)を向上させた無機充填剤強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の開発が望まれていた。

#### 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、カプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体とイソシアネート系化合物を併用配合することにより、極力強度・剛性を維持し、安価で良好な靱性(ばね特性)を有する組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(A) ポリブチレンテ

レフタレート樹脂 100重量部に対し、(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体 0.5～20重量部(C) イソシアネート系化合物 0.1～10重量部および(D) 無機充填剤10～100重量部を添加配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品である。

【0004】

【発明の実施の形態】以下、順次本発明の樹脂組成物の構成成分について詳しく説明する。まず、本発明の樹脂組成物の基体樹脂である(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸またはそのエステル形成誘導体と炭素数4のアルキレングリコールまたはそのエステル形成誘導体を重縮合して得られるポリブチレンテレフタレートである。またポリブチレンテレフタレートは、それ自身70重量%以上を含有する共重合体であってもよい。テレフタル酸およびその低級アルコールエステル以外の二塩基酸成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、コハク酸等の脂肪族、芳香族多塩基酸またはそのエステル形成性誘導体等が、また、1,4 -ブタンジオール以外のグリコール成分として、通常のアリキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール等、1,3 -オクタンジオール等の低級アリキレングリコール、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族アルコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体等のアリキレンオキサイド付加体アルコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物またはそのエステル形成性誘導体等が挙げられる。本発明では、上記の如き化合物をモノマー成分として重縮合により生成するポリブチレンテレフタレートは何れも本発明の(A) 成分として使用することができ、単独で、または2種類以上混合して使用される。また、コポリマーに属する分岐ポリマーも用いることができる。ここでいうPBT分岐ポリマーとは、いわゆるポリブチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレート単量体を主体とし、多官能性化合物を添加することにより分岐形成されたポリエステルである。ここで使用できる多官能性化合物としては、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらのアルコールエステル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどがある。

【0005】次に本発明で使用される(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体は、公知の方法により、 $\epsilon$ -カプロラクトンを開環重合して得られる重合体である。 $\epsilon$ -カプロラクトンの開環重合に用いる重合開始剤としては、アルコール性水酸基を有する化合物およびカルボン酸基を有する化合物が一般的に用いられる。アルコール性水酸基を有する化合物としては、例えばn-ヘ

キシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、ラウリルアルコール等の一価アルコール類、およびエチレングリコール、プロピレングリコール、エチルエチレングリコール、2-メチルー1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等のグリコール類、およびグリセリン、1,2,3-ブタントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類などが挙げられる。またカルボン酸基を有する化合物としては、例えば、安息香酸、*p*-メチル安息香酸、ラウリン酸等の一価カルボン酸類、およびイソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の二価カルボン酸類、およびトリカルバリル酸、トリメシン酸、トリメリット酸等の三価カルボン酸類、およびピロメリット酸等の四価カルボン酸類、および $\epsilon$ -オキシカルボン酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸類などを例示することができる。これらの開始剤の内、グリコール類を用いることが特に好ましい。

【0006】本発明では、さらに、これらの開始剤によって得られたポリカプロラク톤の両末端を一部封鎖することによって得られるポリカプロラク톤変性体の使用も可能である。封鎖には、例えば、エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合、アミド結合等が用いられるが、好ましくはエステル結合による一部封鎖が好ましい。本発明において末端封鎖量は全末端基の少なくとも50%以上、好ましくは70%以上封鎖することが効果的である。これは、末端活性水素基を高濃度で有する化合物が配合された場合、ポリエステルの熱安定性低下がおきやすくなるため、一部封鎖されることが好ましくなる。エステル結合により封鎖する方法は一般的に用いられる方法で実施される。例えばアルコール性水酸基の場合は、酸クロライド法が挙げられる。例えば、ベンゾイルクロライド、コハク酸クロライド、アジピン酸クロライド、ステアロイルクロライド等の脂肪族・芳香族クロライド等が挙げられる。またカルボン酸の場合はメタノール、エタノール、オクタノール、ステアリルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の脂肪族、脂環式、芳香族含有モノアルコールによるエステル化法が挙げられるが、エステル化能力を有する化合物であれば、これに限定されるものではない。ここで使用される(B)カプロラク톤重合体またはカプロラク톤共重合体の分子量は特に限定されるものではないが、好ましくは数平均分子量2000~100000であり、更に好ましくは4000~70000のものである。また(B)カプロラク톤重合体またはカプロラク톤共重合体の添加量は(A)成分100重量部に対し、0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。過小の場合は、韌性改良効果が少なく、また過大の場合は、熱安定性が低下し、分解傾向になる。更に機械的強度、剛性の低下が大きく、無機充填剤添加による補強効果が充分に得られず好ましくない。又、コストが

高くなり実用的ではない。

【0007】次に本発明で用いられる(C) 成分のイソシアネート系化合物は、(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂と(B) カプロラクトン重合体の併用系に添加することにより、本発明の目的である靱性改良に効果を発揮することから、必須成分である。(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂に(C) 成分を単独に添加しても多少の靱性効果はあるものの、十分ではない。本発明に使用される好ましい(C) イソシアネート系化合物は、イソシアネートまたはイソチオシアネート化合物またはそれらの変性体であり、一般式  $O=C=N-R-N=C=O$  または  $S=C=N-R-N=C=S$  ( $R$  ; 2価の基) で表される化合物およびそれらの変性体である。例えば、4,4'-メチレンビスフェニルイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、またはこれらに対応するジイソチオシアネートおよびこれらの二量体又は三量体、さらにはイソシアネート基( $-NCO$ )が何らかの形で保護されている化合物等いずれも有効であるが、熔融処理時の変色度等の諸性質、あるいは取り扱い上の安全性を考慮すると、4,4'-メチレンビスフェニルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネートならびにこれらの二量体、三量体等の変性体(または誘導体)が特に好ましい。かかる(C) イソシアネート系化合物が熔融混練の際に存在することにより、強度・剛性を比較的保持しつつ、靱性(ばね特性)の向上をもたらす。かかる効果は、粘度上昇から見て、(C) 成分が熔融処理時に(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂と、(B) カプロラクトン(共)重合体と反応し、(A)、(B) 両者の親和性を高めるとともに、界面の密着性を向上させるものと推察される。ここで用いられる(C) イソシアネート系化合物の配合量は、(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 100重量部に対し、0.1~10重量部であり、好ましくは 0.3~5重量部である。(C) 成分が少なすぎると、靱性(ばね特性)改良効果が十分ではなく、また過剰に添加すると、極端な増粘等による混練操作等に支障をきたす原因となる。

【0008】次に本発明に使用される(D) 無機充填剤は高い機械強度・衝撃強度および耐熱性を有するために必須な成分である。ここで(D) 無機充填剤としては、繊維状充填剤、非繊維状充填剤または両者の混合物の何れを使用してもよい。かかる充填剤のうち繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維又はカーボン繊維である。一方、非繊維状充填物としてはカーボンプラック、シリカ、石英粉末、ガラスビ

ーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウオラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等の粒状無機充填剤が挙げられる。また、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク等、各種の金属箔等が挙げられる。これらの内、繊維状充填剤として、ガラス繊維、カーボン繊維が好ましく、非繊維状充填剤としては、平均一次粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下の粒状または板状充填剤が好ましく、特に、ガラスビーズ、ミルドファイバー、タルク、マイカおよびカオリンの使用が好ましい。またさらに好ましくは高い強度・剛性を有するガラス繊維および寸法安定性に効果的であるタルクおよびマイカの1種または1種以上の併用である。これらの充填剤の使用に当たっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。かかる収束剤又は表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等の官能性化合物である。これらの化合物はあらかじめ表面処理又は収束処理を施しているか、又は材料調製の際同時に添加しても良い。かかる無機充填剤(D)の使用量は(A)成分のポリエステル樹脂100重量部あたり10~100重量部であり、好ましくは10~40重量部である。過大の場合は十分な靱性(ばね特性)が得られないばかりか、押出性・成形性を悪化させ、また過小の場合は十分な機械的強度が得られない。また、併用される官能性表面処理剤の使用量は、充填剤に対し5重量%以下、好ましくは0.05~2重量%である。

【0009】本発明においては、上記(A)~(D)成分よりなる樹脂組成物を成形することにより、得られた成形体は比較的高い機械的強度・剛性を維持し、特に薄肉部の靱性(ばね特性)を有する。さらに本発明の組成物には、その目的に応じ所望の特性を付与するために、一般に熱可塑性樹脂等に添加される公知の物質を添加併用することができる。例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料や顔料等の着色剤、可塑剤等いずれも配合することが可能である。特に耐熱性を向上させるための酸化防止剤、および離型剤の添加は効果的である。その中で、より熱安定性を高める意味で、ヒンダードフェール類に代表される酸化防止剤が効果的である。具体例を示すと、ビス(2,6-ジ-*t*-4メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスファイトなどが挙げられる。

【0010】本発明の樹脂組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる設備と方法により容易に調製される。例えば、(1)本発明の組成物を構成する成分を所定量一括混合して、一軸または二軸の押出し機で熔融混練し、目的組成のペレットを得る。(2)原材料

投入口を2個以上有する一軸または二軸の押出し機で、第一番目の投入口から樹脂、安定剤、顔料成分などを投入し溶融混練した後、第二番めの原料投入口より無機フィラーを投入し、溶融混練して目的組成のペレットを得る、などである。

【0011】また本発明においては、上記樹脂組成物を用いて、通常の射出成形機により従来公知の方法に準じて、成形品を製造すればよい。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～8ポリブチレンテレフタレート樹脂(A) 100 重量部に対し、各種ポリカプロラクトン樹脂(B)、および各種イソシアネート化合物(C)、さらに各種無機充填剤(D)を表1に示す組成で配合し、2軸押出し機を用いて溶融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次にこのペレットから、射出成形機を用いて後述する成形条件にて試験片を成形し、各種機械特性を測定・評価した。その結果を表1に示す。

比較例1～8表2に示すように、ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)に各種無機充填材(D)を添加した場合、更に各種ポリカプロラクトン樹脂(B)、各種イソシアネート化合物(C)のいずれか1成分を(A)+(D)併用系に添加した場合、更に(B)または(C)の添加量が本発明範囲外の場合について、実施例1と同様に組成物を調製し、評価した。

【0013】尚、実施例、比較例に記載した機械特性値の評価に用いた方法は以下の通りである。

(1)薄肉曲げ特性下記に示す成形条件にて、厚み1.6mmの曲げ成形品を成形し、ASTM D638 に準拠して曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ歪み率を測定した。

成形機：日鋼75t 成形条件：ノズル C1 C2 C3 シリンダー温度(°C)

260 250 240 220 射出速度 1.0 m/min 保圧力 700kg/cm<sup>2</sup> 金型温度 65°C (2)ばね特性評価図1(モデル図)に示すようなスナップフィット評価用成形品を使用し、各歪み量に応じたスナップフィット性を評価した。各歪み量は、図1に示すスナップフィット部1とそれを折り曲げる壁2との距離 $Y_1$ を変更し、決定した。スナップフィット性の測定は、一定の応

力Fをスナップフィット部1にかけ、壁2と接するところまで折り曲げる操作を連続5回実施し、スナップフィット部が折れるかどうかで判断した。上記試験をn=5で実施し、折れた数を以下の基準で評価した。

n=5(個)として、○；全て折れず。

4/5；n=5個中4個折れず。

3/5；n=5個中3個折れず。

2/5；n=5個中2個折れず。

1/5；n=5個中1個折れず。

0/5；n=5個全て折れる。

## (3)アイゾット衝撃強度(ノッチ付)

ASTM D-256に準拠して測定。また、使用した(B)、(C) 成分は以下の通りである。

B-1 :カプロラクトン重合体、数平均分子量10000、開始剤:エチレングリコール  
 B-2 :カプロラクトン重合体、数平均分子量40000、開始剤:エチレングリコール  
 B-3 :カプロラクトン重合体、数平均分子量 4000、開始剤:アジピン酸  
 C-1 :イソホロンジイソシアネート(3量体)  
 C-2 :4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)

【0014】

【表1】

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリブレンワフルート (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
カプロラクトン 重合体 (重量部)	B-1 3	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-2 5	B-3 5	B-2 5
イソシアネート 化合物	C-1 1	C-1 1	C-1 3	C-1 1	C-1 1	C-1 1	C-1 1	C-2 1
ガラス繊維(D-1) (重量部)	15	15	15	30		15	15	15
マカ(D-2)					15			
薄肉(1.6mm)曲げ試験								
曲げ強度(MPa)	135	130	126	180	121	135	121	127
曲げ弾性率(MPa)	5000	4880	4800	7500	4700	4940	4590	4880
曲げ歪み率(%)	5.1	5.5	5.7	3.5	6.2	5.1	5.6	5.3
スナップフィット評価型								
$\gamma=3.0\%$ 歪み率	○	○	○	○	○	○	○	○
$\gamma=4.5\%$ 歪み率	○	○	○	○	○	○	○	○
$\gamma=6.0\%$ 歪み率	○	○	○	1/5	○	○	○	○
$\gamma=7.5\%$ 歪み率	3/5	○	○	0/5	○	2/5	○	4/5
W/N Izod衝撃強度 (J/m)	67	72	73	65	34	69	68	68

【0015】

【表2】

	比 較 例							
	1	2	3	4	5*1	6	7	8
ポリブレンワフルート (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
カプロラクトン 重合体 (重量部)		B-1 5		B-1 5	B-1 25	B-1 5	B-2 5	B-1 5
イソシアネート 化合物			C-1 1		C-1 1	C-1 15		
ガラス繊維(D-1) (重量部)	15	15	15	30	15	15	15	
マカ(D-2)								15

薄肉(1.6mm)曲げ試験								
曲げ強度(MPa)	155	137	148	193	93	*2		
曲げ弾性率(MPa)	5340	4940	5280	7760	2900		5010	4800
曲げ歪み率(%)	3.7	4.0	3.9	2.3	6.2		3.9	4.2
スナップフィット評価型								
$\gamma=3.0\%$ 歪み率	○	○	○	3/5	○		○	○
$\gamma=4.5\%$ 歪み率	○	○	○	0/5	○		○	○
$\gamma=6.0\%$ 歪み率	2/5	3/5	3/5	0/5	○		3/5	4/5
$\gamma=7.5\%$ 歪み率	0/5	0/5	0/5	0/5	○		0/5	0/5
W/N Izod衝撃強度 (J/m)	47	48	50	55	65		48	30

【0016】\*1) 押出し、成形加工時に発泡あり\*2) 増粘により押出し不可  
 【0017】

【発明の効果】以上述べたように本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂に、特定の-caprolactone (共) 重合体および特定のイソシアネート系化合物を添加し、さらに一定量の無機充填剤を添加することにより、極力機械的強度・剛性を維持しつつ、特に薄肉部の靱性(ばね特性)を改良することが可能となった。この樹脂材料によって得られる成形品は、その一部にスナップフィット部又はセルフタップ部を有する成形品、特に機械的強度、剛性を必要とし、かつスナップフィットが必要なODD/OAの内部機構部品およびシャーシ類、家電機器の内部機構部品、外部カバー等に好適に用いられる。

## 図の説明

---

### 【図面の簡単な説明】

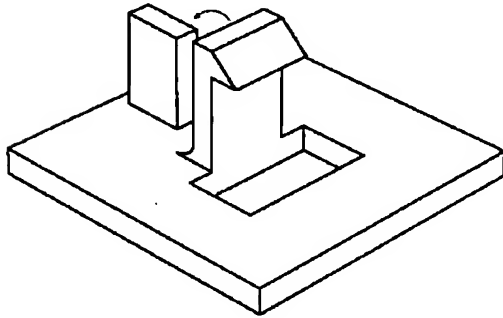
【図1】 実施例に使用したスナップフィット評価成形品の概念図であり、(a) は斜視図、(b) は側面図である。

### 【符号の説明】

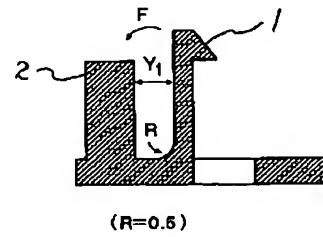
- 1 スナップフィット部
- 2 壁

図面選択 図1

(a)



(b)



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-166117

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl.

C08L 75/06  
B29C 45/00  
C08K 3/00  
C08K 3/34  
C08K 7/02  
C08K 7/20  
// C08G 18/42  
B29K 75:00

(21)Application number : 09-331927

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 02.12.1997

(72)Inventor : KATSUMATA TORU  
AOFUJI HIROMITSU

### (54) POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can give a molded product having mechanical strengths and rigidity and improved thin-wall part toughness by mixing a polybutylene terephthalate resin with a caprolactone (co)polymer, an isocyanate compound, and an inorganic filler in a specified ratio.

SOLUTION: This composition is prepared by mixing 100 pts.wt. polybutylene terephthalate resin with 0.5-20 pts.wt. caprolactone polymer or caprolactone- based copolymer desirably having a number-average molecular weight of 2,000-100,000, 0.1-10 pts.wt. isocyanate compound desirably being a diisocyanate or a di- or tri-mer thereof, and 10-100 pts.wt., desirably, 10-40 pts.wt. inorganic filler being desirably at least one fibrous filler selected among glass fibers and carbon fibers or at least one non-fibrous filler selected among glass beads, milled fibers, talc, mica, and kaolin or a combination of a glass fiber with talc and/or mica.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166117

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 75/06		C 0 8 L 75/06
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00
	3/34	3/34
	7/02	7/02
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-331927	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月2日	(72) 発明者	勝亦 徹 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
		(72) 発明者	青藤 宏光 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品

(57) 【要約】

【課題】 強度・剛性を有し、かつ薄肉部の靱性（ばね特性）を有する無機充填材添加系ポリブチレンテレフタレート樹脂材料を提供する。

【解決手段】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 100重量部に対し、(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体 0.5～20重量部、(C) イソシアネート系化合物 0.1～10重量部および(D) 無機充填剤10～100 重量部を添加配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 100重量部に対し、

(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体 0.5~20重量部

(C) イソシアネート系化合物 0.1~10重量部および

(D) 無機充填剤10~100 重量部

を添加配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項2】(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体が、数平均分子量2000~100000のものである請求項1記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項3】(C) イソシアネート系化合物が、ジイソシアネート化合物またはそれらの二量体または三量体である請求項1又は2記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項4】(D) 無機充填剤が、ガラス繊維、カーボン繊維より選ばれる1種以上の繊維状充填剤である請求項1~3の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項5】(D) 無機充填剤が、ガラスビーズ、ミルドファイバー、タルク、マイカ、カオリンより選ばれる1種以上の非繊維状充填剤である請求項1~3の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項6】(D) 無機充填剤が、ガラス繊維とタルク及び/又はマイカを併用したものである請求項1~3の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項7】(D) 無機充填剤の添加量が10~40重量部である請求項1~6の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項8】請求項1~7の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて、射出成形することにより成形され、その一部にスナップフィット部又はセルフタップ部を有する成形品。

【請求項9】成形品が、シャーシ、フレーム部品又は家電機器の内部機構部品である請求項8記載の成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品に関する。さらに詳しくはポリブチレンテレフタレート樹脂にカプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体およびイソシアネート系化合物を添加し、さらに無機充填剤を添加配合した靱性（ばね性）が改良された樹脂組成物およびその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂であるポリブチレンテレフタ

レート樹脂は機械的性質、電気的性質、その他物理的・化学的特性に優れ、かつ加工性が良好であるがゆえにエンジニアリングプラスチックとして自動車、電気・電子部品等の広汎な用途に使用されている。かかるポリブチレンテレフタレート樹脂は、単独でも種々の成形品に用いられているが、利用分野によってはその性質、特に機械的性質を改善する目的で、様々な強化材、添加剤等を配合することが行われてきた。しかしながら、強化材を配合した場合、強度・剛性および耐熱性の向上が見られるものの、靱性（ばね性）の低下が大きく、得られた材料は脆くなり、特に薄肉部のスナップフィット等のばね性が弱く、繰り返し特性にて折れる等の問題がしばしば発生し、改善が求められてきた。これらの問題を解決する方法としては、ポリブチレンテレフタレート樹脂に各種エラストマーを添加する方法が一般的に挙げられる。例えばポリオレフィン系、ポリエステル系またはポリエーテル系のブロックポリマー、グラフトポリマーおよびコアシェルポリマーなどのエラストマーを添加する方法が知られている。しかしながら、これらエラストマーの添加にて靱性効果を上げるには、相当量の添加が必要であり、その結果、強度・剛性の低下および流動性の低下が大きく、ポリブチレンテレフタレート樹脂のもつ優れた機械的特性および成形性を損なうことが多い。また、ポリエステル/ポリカプロラクトン共重合ポリマーをポリブチレンテレフタレート樹脂に添加して、優れた衝撃改良効果を発現させることも知られているが、上記と同様に強度・剛性の低下が見られ、かつ原料コストが高く、実用性に欠ける。そこで強度・剛性を極力維持し、靱性（ばね性）を向上させた無機充填剤強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の開発が望まれていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、カプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体とイソシアネート系化合物を併用配合することにより、極力強度・剛性を維持し、安価で良好な靱性（ばね特性）を有する組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 100重量部に対し、(B) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体 0.5~20重量部 (C) イソシアネート系化合物 0.1~10重量部および(D) 無機充填剤10~100 重量部を添加配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品である。

【0004】

【発明の実施の形態】以下、順次本発明の樹脂組成物の構成成分について詳しく説明する。まず、本発明の樹脂組成物の基体樹脂である(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸またはそのエステル形成誘導体と炭素数4のアルキレングリコールまたはそのエステ

ル形成誘導体を重縮合して得られるポリブチレンテレフタレートである。またポリブチレンテレフタレートは、それ自身70重量%以上を含有する共重合体であってもよい。テレフタル酸およびその低級アルコールエステル以外の二塩基酸成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、コハク酸等の脂肪族、芳香族多塩基酸またはそのエステル形成性誘導体等が、また、1,4-ブタンジオール以外のグリコール成分として、通常のアルキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール等、1,3-オクタンジオール等の低級アルキレングリコール、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族アルコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体等のアルキレンオキサイド付加体アルコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物またはそのエステル形成性誘導体等が挙げられる。本発明では、上記の如き化合物をモノマー成分として重縮合により生成するポリブチレンテレフタレートは何れも本発明の(A)成分として使用することができ、単独で、または2種類以上混合して使用される。また、コポリマーに属する分岐ポリマーも用いることができる。ここでいうPBT分岐ポリマーとは、いわゆるポリブチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレート単量体を主体とし、多官能性化合物を添加することにより分岐形成されたポリエステルである。ここで使用できる多官能性化合物としては、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらのアルコールエステル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどがある。

【0005】次に本発明で使用される(B)カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体は、公知の方法により、 $\epsilon$ -カプロラクトンを開環重合して得られる重合体である。 $\epsilon$ -カプロラクトンの開環重合に用いる重合開始剤としては、アルコール性水酸基を有する化合物およびカルボン酸基を有する化合物が一般的に用いられる。アルコール性水酸基を有する化合物としては、例えばn-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、ラウリルアルコール等の一価アルコール類、およびエチレングリコール、プロピレングリコール、エチルエチレングリコール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のグリコール類、およびグリセリン、1,2,3-ブタントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類などが挙げられる。またカルボン酸基を有

する化合物としては、例えば、安息香酸、p-メチル安息香酸、ラウリン酸等の一価カルボン酸類、およびイソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサジカルボン酸等の二価カルボン酸類、およびトリカルバリル酸、トリメシン酸、トリメリット酸等の三価カルボン酸類、およびピロメリット酸等の四価カルボン酸類、および $\epsilon$ -オキシカルボン酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸類などを例示することができる。これらの開始剤の内、グリコール類を用いることが特に好ましい。

【0006】本発明では、さらに、これらの開始剤によって得られたポリカプロラクトンの両末端を一部封鎖することによって得られるポリカプロラクトン変性体の使用も可能である。封鎖には、例えば、エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合、アミド結合等が用いられるが、好ましくはエステル結合による一部封鎖が好ましい。本発明において末端封鎖量は全末端基の少なくとも50%以上、好ましくは70%以上封鎖することが効果的である。これは、末端活性水素基を高濃度で有する化合物が配合された場合、ポリエステルの熱安定性低下がおきやすくなるため、一部封鎖されることが好ましくなる。エステル結合により封鎖する方法は一般的に用いられる方法で実施される。例えばアルコール性水酸基の場合は、酸クロライド法が挙げられる。例えば、ベンゾイルクロライド、コハク酸クロライド、アジピン酸クロライド、ステアロイルクロライド等の脂肪族・芳香族クロライド等が挙げられる。またカルボン酸の場合はメタノール、エタノール、オクタノール、ステアリルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の脂肪族、脂環式、芳香族含有モノアルコールによるエステル化法が挙げられるが、エステル化能力を有する化合物であれば、これに限定されるものではない。ここで使用される(B)カプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体の分子量は特に限定されるものではないが、好ましくは数平均分子量2000~100000であり、更に好ましくは4000~70000のものである。また(B)カプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体の添加量は(A)成分100重量部に対し、0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。過小の場合は、韌性改良効果が少なく、また過大の場合は、熱安定性が低下し、分解傾向になる。更に機械的強度、剛性の低下が大きく、無機充填剤添加による補強効果が充分に得られず好ましくない。又、コストが高くなり実用的ではない。

【0007】次に本発明で用いられる(C)成分のイソシアネート系化合物は、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂と(B)カプロラクトン重合体の併用系に添加することにより、本発明の目的である韌性改良に効果を発揮することから、必須成分である。(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂に(C)成分を単独に添加しても多少の韌性

効果はあるものの、十分ではない。本発明に使用される好ましい(C) イソシアネート系化合物は、イソシアネートまたはイソチオシアネート化合物またはそれらの変性体であり、一般式  $O=C=N-R-N=C=O$  または  $S=C=N-R-N=C=S$  (R ; 2 価の基) で表される化合物およびそれらの変性体である。例えば、4,4'-メチレンビスフェニルイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、またはこれらに対応するジイソチオシアネートおよびこれらの二量体又は三量体、さらにはイソシアネート基

(-NCO)が何らかの形で保護されている化合物等いずれも有効であるが、熔融処理時の変色度等の諸性質、あるいは取り扱い上の安全性を考慮すると、4,4'-メチレンビスフェニルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネートならびにこれらの二量体、三量体等の変性体(または誘導体)が特に好ましい。かかる(C) イソシアネート系化合物が熔融混練の際に存在することにより、強度・剛性を比較的保持しつつ、靱性(ばね特性)の向上をもたらす。かかる効果は、粘度上昇から見て、(C)成分が熔融処理時に(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂と、(B)カプロラクトン(共)重合体と反応し、(A)、(B)両者の親和性を高めるとともに、界面の密着性を向上させるものと推察される。ここで用いられる(C)イソシアネート系化合物の配合量は、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、0.1~10重量部であり、好ましくは0.3~5重量部である。(C)成分が少なすぎると、靱性(ばね特性)改良効果が十分ではなく、また過剰に添加すると、極端な増粘等による混練操作等に支障をきたす原因となる。

【0008】次に本発明に使用される(D)無機充填剤は高い機械強度・衝撃強度および耐熱性を有するために必須な成分である。ここで(D)無機充填剤としては、繊維状充填剤、非繊維状充填剤または両者の混合物の何れを使用してもよい。かかる充填剤のうち繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維又はカーボン繊維である。一方、非繊維状充填物としてはカーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カル

シウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等の粒状無機充填剤が挙げられる。また、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク等、各種の金属箔等が挙げられる。これらの内、繊維状充填剤として、ガラス繊維、カーボン繊維が好ましく、非繊維状充填剤としては、平均一次粒子径が $20\mu m$ 以下の粒状または板状充填剤が好ましく、特に、ガラスビーズ、ミルドファイバー、タルク、マイカおよびカオリンの使用が好ましい。またさらに好ましくは高い強度・剛性を有するガラス繊維および寸法安定性に効果的であるタルクおよびマイカの1種または1種以上の併用である。これらの充填剤の使用に当たっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。かかる収束剤又は表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等の官能性化合物である。これらの化合物はあらかじめ表面処理又は収束処理を施しているか、又は材料調製の際同時に添加しても良い。かかる無機充填剤(D)の使用量は(A)成分のポリエステル樹脂100重量部あたり10~100重量部であり、好ましくは10~40重量部である。過大の場合は十分な靱性(ばね特性)が得られないばかりか、押出性・成形性を悪化させ、また過小の場合は十分な機械的強度が得られない。また、併用される官能性表面処理剤の使用量は、充填剤に対し5重量%以下、好ましくは0.05~2重量%である。

【0009】本発明においては、上記(A)~(D)成分よりなる樹脂組成物を成形することにより、得られた成形体は比較的高い機械的強度・剛性を維持し、特に薄肉部の靱性(ばね特性)を有する。さらに本発明の組成物には、その目的に応じ所望の特性を付与するために、一般に熱可塑性樹脂等に添加される公知の物質を添加併用することができる。例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料や顔料等の着色剤、可塑剤等いずれも配合することが可能である。特に耐熱性を向上させるための酸化防止剤、および離型剤の添加は効果的である。その中で、より熱安定性を高める意味で、ヒンダードフェニル類に代表される酸化防止剤が効果的である。具体例を示すと、ビス(2,6-ジ-*t*-4メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビスフェニレンホスファイトなどが挙げられる。

【0010】本発明の樹脂組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる設備と方法により容易に調製される。例えば、(1)本発明の組成物を構成する成分を所定量一括混合して、一軸または二軸の押出し機で熔融混練し、目的組成のペレットを得る。(2)原材料投入口を2個以上有する一軸または二軸の押出し機

で、第一番目の投入口から樹脂、安定剤、顔料成分などを投入し熔融混練した後、第二番めの原料投入口より無機フィラーを投入し、熔融混練して目的組成のペレットを得る、などである。

【0011】また本発明においては、上記樹脂組成物を用いて、通常の射出成形機により従来公知の方法に準じて、成形品を製造すればよい。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～8

ポリブチレンテレフタレート樹脂(A) 100 重量部に対し、各種ポリカプロラクトン樹脂(B)、および各種イソシアネート化合物(C)、さらに各種無機充填材(D)を表1に示す組成で配合し、2軸押出し機を用いて熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次にこのペレットから、射出成形機を用いて後述する成形条件にて試験片

成形機：日鋼75t

成形条件：

	ノズル	C 1	C 2	C 3
シリンダー温度 (°C)	260	250	240	220
射出速度	1.0 m/min			
保圧力	700kg/cm <sup>2</sup>			
金型温度	65°C			

(2) ばね特性評価

図1 (モデル図) に示すようなスナップフィット評価用成形品を使用し、各歪み量に応じたスナップフィット性を評価した。各歪み量は、図1に示すスナップフィット部1とそれを折り曲げる壁2との距離 $Y_1$ を変更し、決定した。スナップフィット性の測定は、一定の応力Fをスナップフィット部1にかけ、壁2と接するところまで折り曲げる操作を連続5回実施し、スナップフィット部が折れるかどうかで判断した。上記試験を $n = 5$ で実施し、折れた数を以下の基準で評価した。

$n = 5$  (個) として、

○ ; 全て折れず。

4/5 ;  $n = 5$  個中4個折れず。

3/5 ;  $n = 5$  個中3個折れず。

2/5 ;  $n = 5$  個中2個折れず。

を成形し、各種機械特性を測定・評価した。その結果を表1に示す。

比較例1～8

表2に示すように、ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)に各種無機充填材(D)を添加した場合、更に各種ポリカプロラクトン樹脂(B)、各種イソシアネート化合物(C)のいずれか1成分を(A)+(D)併用系に添加した場合、更に(B)または(C)の添加量が本発明範囲外の場合について、実施例1と同様に組成物を調製し、評価した。

【0013】尚、実施例、比較例に記載した機械特性値の評価に用いた方法は以下の通りである。

(1) 薄肉曲げ特性

下記に示す成形条件にて、厚み1.6mmの曲げ成形品を成形し、ASTM D638 に準拠して曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ歪み率を測定した。

1/5 ;  $n = 5$  個中1個折れず。

0/5 ;  $n = 5$  個全て折れる。

(3) アイゾット衝撃強度 (ノッチ付)

ASTM D-256に準拠して測定。また、使用した(B)、(C)成分は以下の通りである。

B-1 : カプロラクトン重合体、数平均分子量10000、開始剤：エチレングリコール

B-2 : カプロラクトン重合体、数平均分子量40000、開始剤：エチレングリコール

B-3 : カプロラクトン重合体、数平均分子量 4000、開始剤：アジピン酸

C-1 : イソホロンジイソシアネート (3量体)

C-2 : 4,4'-メチレンビス (フェニルイソシアネート)

【0014】

【表1】

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリブレンポリブレン (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
カポカトン 重合体 (重量部)	B-1 3	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-2 5	B-3 5	B-2 5
イソシアネート 化合物	C-1 1	C-1 1	C-1 3	C-1 1	C-1 1	C-1 1	C-1 1	C-2 1
ガラス繊維 (D-1) (重量部) マカ (D-2)	15	15	15	30	15	15	15	15
薄肉 (1.6mm) 曲げ試験								
曲げ強度 (MPa)	135	130	126	180	121	135	121	127
曲げ弾性率 (MPa)	5000	4880	4800	7500	4700	4940	4590	4880
曲げ歪み率 (%)	5.1	5.5	5.7	3.5	6.2	5.1	5.6	5.3
タッカー評価型								
$\gamma=3.0\%$ 歪み率	○	○	○	○	○	○	○	○
$\gamma=4.5\%$ 歪み率	○	○	○	○	○	○	○	○
$\gamma=6.0\%$ 歪み率	○	○	○	1/5	○	○	○	○
$\gamma=7.5\%$ 歪み率	3/5	○	○	0/5	○	2/5	○	4/5
W/N Izod 衝撃強度 (J/m)	67	72	73	65	34	69	68	68

【0015】

【表2】

	比 較 例							
	1	2	3	4	5*1	6	7	8
ポリブレンポリブレン (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
カポカトン 重合体 (重量部)		B-1 5		B-1 5	B-1 25	B-1 5	B-2 5	B-1 5
イソシアネート 化合物			C-1 1		C-1 1	C-1 15		
ガラス繊維 (D-1) (重量部) マカ (D-2)	15	15	15	30	15	15	15	15
薄肉 (1.6mm) 曲げ試験								
曲げ強度 (MPa)	155	137	148	193	93	**2		
曲げ弾性率 (MPa)	5340	4940	5280	7760	2900		5010	4800
曲げ歪み率 (%)	3.7	4.0	3.9	2.3	6.2		3.9	4.2
タッカー評価型								
$\gamma=3.0\%$ 歪み率	○	○	○	3/5	○		○	○
$\gamma=4.5\%$ 歪み率	○	○	○	0/5	○		○	○
$\gamma=6.0\%$ 歪み率	2/5	3/5	3/5	0/5	○		3/5	4/5
$\gamma=7.5\%$ 歪み率	0/5	0/5	0/5	0/5	○		0/5	0/5
W/N Izod 衝撃強度 (J/m)	47	48	50	55	65		48	30

【0016】 \*1) 押出し、成形加工時に発泡あり

\*2) 増粘により押出し不可

【0017】

【発明の効果】以上述べたように本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂に、特定のカプロラクトン（共）重合体および特定のイソシアネート系化合物を添加し、さらに一定量の無機充填剤を添加することにより、極力機械的強度・剛性を維持しつつ、特に薄肉部の靱性（ばね特性）を改良することが可能となった。この樹脂材料によって得られる成形品は、その一部にスナップフィット部又はセルフタップ部を有する成形品、特に機械的強度、剛性を必

要とし、かつスナップフィットが必要なODD/OAの内部機構部品およびシャーシ類、家電機器の内部機構部品、外部カバー等に好適に用いられる。

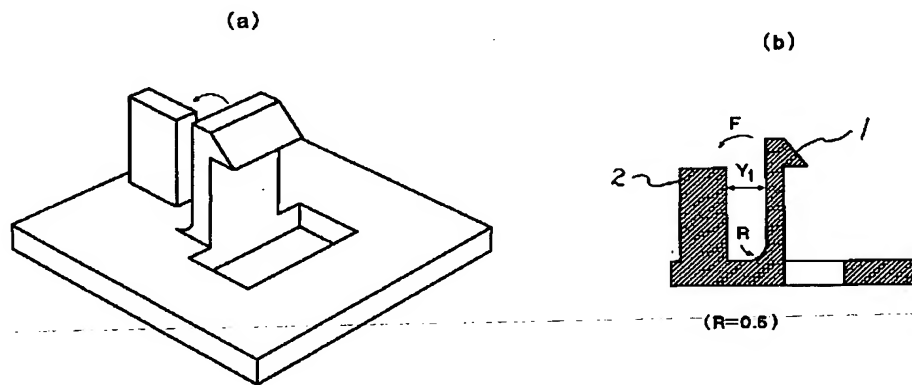
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例に使用したスナップフィット評価成形品の概念図であり、(a)は斜視図、(b)は側面図である。

【符号の説明】

- 1 スナップフィット部
- 2 壁

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 8 K 7/20

// C 0 8 G 18/42

B 2 9 K 75:00

識別記号

F I

C 0 8 K 7/20

C 0 8 G 18/42

Z